

# 材料表面工程导论

**Cai Liao Biao Mian**

**Gong Cheng Dao Lun**

赵文轶 主编

西安交通大学出版社

## 内 容 简 介

本书首先从理论上论述了固体表面的晶体构造、理化特点以及表面强度等问题,然后就表面工程中 10 个大类表面技术的原理、工艺特点、应用领域进行了论证和说明,最后介绍了表面工程中常用的一些分析和测试方法。本书适当地加强了理论性,突出了先进性,对于近一二十年来世界上出现的或迅速发展起来的表面工程新工艺、新成果都作了必要的论述。

本书主要供高等院校本科生或研究生作为教材使用,适用于材料科学与工程、机械制造、能源动力、化学工程以及其它与表面处理有关的专业,对于从事表面处理工作的科技人员也是一本很有价值的参考书。

(陕)新登字 007 号

材料表面工程导论

主 编 赵文轸

责任编辑 韩世纲

责任校对 吴 洁

\*

西安交通大学出版社出版发行

(西安市兴庆南路 25 号 邮政编码:710049 电话:(029)3268315)

西安友盛印务有限责任公司印装

各地新华书店经销

\*

开本:787 mm×1 092 mm 1/16 印张:23.5 字数:568 千字

1998 年 10 月第 1 版 2001 年 7 月第 2 次印刷

印数:3 001~5 000

ISBN 7-5605-1028-0/TG·23 定价:25.00 元

---

若发现本社图书有倒页、白页、少页及影响阅读的质量问题,请去当地销售部门调换或与我社发行科联系调换。发行科电话(029)3268357,3267874

材料表面工程是材料表面处理技术的总称。它涉及到多个工程领域,诸如机械工程、半导体电子工程、化学工程、能源工程、动力工程、航空航天工程、建筑工程等。本书的重点是机械工程。

近些年,材料表面改性和强化问题引起国内外材料科学界的极大关注,学术研究异常活跃,旧的工艺被不断革新,新的工艺技术相继问世,工程应用不断扩大。究其原因,主要是(1)高科技的发展对机件质量的要求越来越高,例如,要求高耐磨、强耐蚀、抗高温及各种特殊功能,而现有的材料往往不能满足需要。(2)器件的微型化,使表面问题更为突出。(3)人们希望通过表面改质,以普通材料代替昂贵材料以降低成本。发达国家对此尤为重视,例如美国把材料表面改质列入21世纪材料工程研究的重要领域。因此,从理论和实践上将这个领域介绍给学生是非常必要的。

材料表面工程是一门很新的边缘学科,它不但涉及到诸如表面物理学、表面化学、金属学、陶瓷学、高分子学、传热学、传质学等多个学科的理论,而且其本身也溶入了诸多学科的新技术。

本书是作为一门专业技术课教材来编写的。目的在于就“材料表面工程”给学生一个向导的作用,以此让学生遨游几乎整个材料表面工程的世界,为学生将来从事这方面的工作或研究奠定一个较为扎实的基础。

本书以原理部分为重点。所取材料主要来自我们从事研究所积累的经验 and 体会,难以保证其系统性和完整性;更加困难的是因为大部分表面工程技术都存在理论落后于技术实践的现象,迄今为止,有些技术中的许多现象还没有得到正确的解释,对此我们尚感不足,有时不得不引入一些不成熟的解释,作用仅在于“抛砖引玉”。

除了理论之外,本书还特别重视内容的先进性。论述重点放在近一二十年来在世界范围内产生的或迅速发展起来的新技术、新成果、新进展,尤其注意介绍有关科技前沿的情况。虽然科学技

术在不断发展,但是书中的大部分内容在今后一个相当长的时期内还不会失其价值。我们希望本教材能为我国 21 世纪高层次人才的培养有所贡献。

考虑到学生们缺少实践知识,本书注意了对工艺特点的说明,给出一些具体例子以便加深学生的理解。对于一些工艺的应用,限于篇幅,多以简表的形式列出。

本书共 14 章,由赵文轸教授任主编;其中第 7、8 章由黎永均教授编写,第 12 章由胡奈赛教授编写,其余各章均由赵文轸教授编写。何培之教授对原稿进行了细致的校阅,提出了许多宝贵的修改意见;本书在编写过程中得到西安交通大学教务处的关心和支持,在此一并表示感谢。

由于本书涉及的学科较多,不少地方难免力不从心,错误实所难免,希望读者给以批评指正。

编者

1998 年 5 月

## 第 1 章 绪论

1-1 材料表面工程技术的意义、目的和作用 .....	1-2 材料表面工程技术的发展与分类 .....
..... (1)	..... (5)
1-1-1 材料表面工程技术的意义 .....	1-2-1 材料表面工程技术的发展概况 .....
..... (1)	..... (5)
1-1-2 材料表面工程技术的目的和作用 .....	1-2-2 材料表面工程技术的分类 ... (7)
..... (4)	思考题 .....
	..... (8)

## 第 2 章 表面物理化学基础

2-1 表面晶体学基础 .....	2-4-2 内聚功 ( $W_c$ ) 和粘附功 ( $W_a$ ) .....
(9)	..... (28)
2-1-1 表面原子的点阵 .....	2-4-3 铺展系数 .....
(9)	(28)
2-1-2 表面原子重组机理 .....	2-4-4 润湿理论的应用 .....
(11)	(29)
2-1-3 几种重要材料的表面晶体结构 .....	2-4-5 弯曲液面的附加压力 .....
(13)	(29)
2-2 表面能与表面张力 .....	2-4-6 气泡最大压力法测定表面张力 .....
(14)	..... (31)
2-2-1 表面能概念 .....	2-5 Kelvin 公式及其应用 .....
(14)	(33)
2-2-2 液体的表面张力 $\sigma$ .....	2-5-1 饱和蒸气压与液面曲率半径的关系——Kelvin 公式 .....
(15)	..... (33)
2-2-3 表面自由能 .....	2-5-2 微小固体颗粒的特性 .....
(17)	(35)
2-2-4 固体的表面张力及表面能 .....	2-5-3 介安状态 .....
(18)	(36)
2-3 固体表面结构 .....	2-6 表面吸附热力学及表面力 .....
(21)	(38)
2-3-1 不同晶面的表面能 .....	2-6-1 吸附现象及其基本分类 ... (38)
(21)	(40)
2-3-2 晶体的平衡形状 .....	2-6-2 吸附活化能 .....
(22)	(41)
2-3-3 表面结构的小面化 .....	2-6-3 吸附热力学 .....
(23)	(42)
2-3-4 表面缺陷 .....	2-6-4 表面吸附力 .....
(24)	(46)
2-3-5 金属表面的特点 .....	2-6-5 表面化合物 .....
(25)	(46)
2-4 固体表面的润湿 .....	2-7 固体表面的吸附理论 .....
(26)	(46)
2-4-1 润湿现象及润湿角 .....	
(26)	

2-7-1 吸附曲线 .....	(46)	2-9 表面原子的扩散 .....	(55)
2-7-2 几种吸附理论 .....	(47)	2-9-1 晶体表面缺陷的动能学 ...	(55)
2-8 液体表面和固体表面对溶液的吸附 ...		2-9-2 随机行走(Random Walk)理论	
.....	(50)	.....	(57)
2-8-1 溶液表面的吸附现象 .....	(50)	2-9-3 宏观扩散的扩散系数 .....	(57)
2-8-2 表面活性物质与表面非活性物质		2-9-4 表面扩散定律 .....	(58)
.....	(51)	2-9-5 表面的自扩散和多相扩散 .....	
2-8-3 液体表面吸附的 Gibbs 等温方程		.....	(59)
式 .....	(51)	2-9-6 表面向体内的扩散 .....	(60)
2-8-4 固体对液体的吸附 .....	(52)	思考题.....	(63)
2-8-5 固体表面之间的吸附 .....	(54)		

### 第 3 章 表面强度

3-1 扭转件的表面强度 .....	(65)	3-5-3 Ребингер 效应中的断裂理论	
3-1-1 扭转时剪应力沿截面的分布		.....	(79)
.....	(65)	3-5-4 Ребингер 效应的利用及防止	
3-1-2 表面强化层 .....	(66)	.....	(79)
3-1-3 表面的最大抗扭强度 .....	(67)	3-6 表面抗磨强度 .....	(80)
3-2 弯曲件的表面强度 .....	(68)	3-6-1 磨损概念 .....	(80)
3-2-1 弯曲时应力沿截面的分布 .....		3-6-2 固体表面接触的基本理论 .....	
.....	(68)	.....	(81)
3-2-2 弯曲件的表面强化 .....	(69)	3-6-3 磨损的机制 .....	(84)
3-3 疲劳载荷下的表面强度 .....	(71)	3-6-4 耐磨设计与表面强化 .....	(85)
3-3-1 疲劳裂纹萌生于表面 .....	(71)	3-7 表面抗腐蚀强度 .....	(87)
3-3-2 影响疲劳强度的因素 .....	(72)	3-7-1 腐蚀的起因 .....	(87)
3-4 表面膜层的应力 .....	(74)	3-7-2 腐蚀的分类 .....	(87)
3-4-1 薄膜应力的起因 .....	(74)	3-7-3 腐蚀速率 .....	(89)
3-4-2 沉积工艺对应力的影响 ...	(75)	3-7-4 电位 - pH 图 .....	(90)
3-5 表面活性介质对力学性能的影响 .....		3-7-5 金属的钝化及表面膜 .....	(91)
.....	(77)	3-7-6 控制腐蚀的途径 .....	(94)
3-5-1 Ребингер 效应 .....	(77)	思考题.....	(94)
3-5-2 影响 Ребингер 效应的因素 .....			
.....	(78)		

### 第 4 章 热渗镀

4-1 概述 .....	(96)	4-2-2 渗层的形成条件 .....	(100)
4-2 热渗镀原理 .....	(99)	4-2-3 渗层的形成及特点 .....	(103)
4-2-1 热渗镀的基本过程 .....	(99)	4-2-4 热渗镀速率 .....	(104)

4-3	TRD 渗镀法 .....	(106)	4-6-4	辉光放电的光区和有关特性曲线 .....	(122)
4-3-1	处理方法 .....	(106)	4-6-5	阴极溅射 .....	(124)
4-3-2	影响涂层厚度的因素 .....	(106)	4-6-6	辉光放电中的化学反应 .....	(125)
4-3-3	镀层性能 .....	(106)		.....	(125)
4-3-4	TRD 处理的应用及与 PVD 和 CVD 镀层性能的比较 ...	(107)	4-7	离子氮化 .....	(125)
4-4	热浸镀 .....	(108)	4-7-1	离子氮化机理 .....	(126)
4-4-1	热镀锌 .....	(108)	4-7-2	离子氮化装置 .....	(126)
4-4-2	热渗镀铝 .....	(109)	4-7-3	主要工艺参数对氮化层组织的影响 .....	(126)
4-5	渗金属 .....	(111)	4-7-4	钢离子氮化后的性能 .....	(127)
4-5-1	渗铬 .....	(111)	4-7-5	离子氮化与其它氮化方法的比较 .....	(128)
4-5-2	渗硼 .....	(114)	4-7-6	离子氮化的应用 .....	(128)
4-5-3	渗其它元素 .....	(115)	4-8	离子渗碳 .....	(129)
4-5-4	多元共渗 .....	(117)	4-8-1	离子渗碳原理 .....	(129)
4-6	离子轰击渗镀原理 .....	(118)	4-8-2	等离子渗碳的特点 .....	(130)
4-6-1	概述 .....	(118)	4-8-3	等离子渗碳的应用 .....	(131)
4-6-2	气体的放电过程 .....	(119)		思考题 .....	(133)
4-6-3	气体放电方式及其伏安特性曲线 .....	(120)			

## 第 5 章 热喷涂

5-1	概述 .....	(134)	5-4-1	等离子的形成及其特点 .....	(146)
5-1-1	热喷涂方法的分类 .....	(134)	5-4-2	等离子弧喷涂原理 .....	(147)
5-1-2	热喷涂技术的特点 .....	(135)	5-4-3	等离子喷涂设备 .....	(147)
5-1-3	热喷涂技术与其它表面技术的比较 .....	(136)	5-4-4	等离子喷涂工艺 .....	(149)
5-1-4	热喷涂技术的发展 .....	(136)	5-4-5	等离子喷涂的应用 .....	(150)
5-1-5	各种热喷涂方法比较 .....	(137)	5-4-6	等离子喷涂法的新进展 .....	(150)
5-2	热喷涂的一般原理 .....	(139)	5-5	爆炸喷涂和超音速喷涂 .....	(151)
5-2-1	粒子流的特点 .....	(139)	5-5-1	爆炸喷涂 .....	(151)
5-2-2	涂层的形成 .....	(140)	5-5-2	超音速喷涂 .....	(152)
5-2-3	喷涂粒子与基体的结合强度 .....	(140)	5-6	热喷涂用材 .....	(155)
5-3	火焰喷涂 .....	(142)	5-6-1	金属、合金及陶瓷喷涂线材 .....	(155)
5-3-1	线材火焰喷涂 .....	(142)	5-6-2	非复合型热喷涂用粉末 .....	(157)
5-3-2	粉末火焰喷涂 .....	(143)		.....	(157)
5-3-3	基体表面预处理 .....	(144)	5-6-3	复合型热喷涂用粉末 .....	(159)
5-3-4	火焰喷涂的应用 .....	(145)	5-7	热喷涂涂层的特性 .....	(161)
5-4	等离子喷涂 .....	(146)			

5-7-1 热喷涂涂层的基本特点 .....	5-8 涂层设计 .....	(165)
.....	5-8-1 喷涂工艺的选择原则 .....	(166)
5-7-2 防锈防蚀性能 .....	5-8-2 根据使用条件设计热喷涂层 .....	(166)
5-7-3 耐磨性能 .....	.....	(166)
5-7-4 耐高温性能 .....	5-8-3 喷涂材料的选择原则 .....	(169)
5-7-5 热喷涂涂层的改质 .....	思考题 .....	(170)

## 第 6 章 堆焊

6-1 概述 .....	6-4-3 埋弧自动堆焊用材 .....	(171)	(183)
6-1-1 堆焊概念 .....	6-4-4 埋弧自动堆焊工艺规范 .....	(171)	(184)
6-1-2 堆焊金属组织的一般规律 .....	.....	(172)	(184)
6-2 异种金属熔焊(堆焊)理论 .....	6-5 振动电弧堆焊 .....	(173)	(184)
6-2-1 熔合区的形成与结构 .....	6-5-1 振动电弧堆焊基本原理 .....	(173)	(184)
6-2-2 扩散过渡层的产生 .....	.....	(174)	(184)
6-2-3 碳化物形成元素对扩散层的影响 .....	6-5-2 振动电弧堆焊主要设备 .....	(176)	(185)
.....	.....	(176)	(185)
6-2-4 非碳化物形成元素对扩散层的影响 .....	6-5-3 振动电弧堆焊工艺规范 .....	(176)	(185)
.....	.....	(176)	(185)
6-2-5 液相合金元素向固相中的扩散 .....	6-6 等离子喷焊与氧乙炔粉末喷焊 .....	(177)	(186)
.....	.....	(177)	(186)
6-3 手工电弧堆焊 .....	6-6-1 等离子喷焊 .....	(177)	(186)
6-3-1 手工电弧堆焊工艺 .....	6-6-2 氧-乙炔火焰金属粉末喷焊 .....	(177)	(188)
6-3-2 堆焊材料 .....	.....	(177)	(188)
6-3-3 堆焊材料的选择 .....	6-7 其它堆焊方法 .....	(180)	(188)
6-3-4 手工堆焊的几个要点 .....	6-7-1 气体保护堆焊法的特点 .....	(182)	(188)
6-4 埋弧自动堆焊 .....	.....	(183)	(188)
6-4-1 埋弧自动堆焊原理 .....	6-7-2 电渣堆焊 .....	(183)	(189)
6-4-2 埋弧自动堆焊设备 .....	思考题 .....	(183)	(189)

## 第 7 章 电镀

7-1 概述 .....	7-3-1 过电位在电结晶中的意义 .....	(190)	(196)
7-2 电沉积的基本原理 .....	.....	(191)	(196)
7-2-1 电镀溶液 .....	7-3-2 电极反应与极化 .....	(192)	(196)
7-2-2 金属的电沉积过程 .....	7-3-3 形核理论 .....	(193)	(198)
7-2-3 金属离子的放电位置 .....	7-3-4 螺旋位错生长理论 .....	(195)	(199)
7-3 金属的电结晶 .....	7-3-5 镀层的组织结构 .....	(196)	(199)
.....	7-4 影响电镀层质量的基本因素 .....	(196)	(199)

7-4-1 镀液的影响 .....	(199)	7-6 复合镀 .....	(204)
7-4-2 电镀规范的影响 .....	(200)	7-6-1 复合镀层的沉积机理 .....	(204)
7-4-3 pH 值及析氢的影响 .....	(200)	7-6-2 复合镀的条件 .....	(205)
7-4-4 基体金属对镀层的影响 .....	(200)	7-6-3 复合镀的性能特点及应用 .....	(205)
7-4-5 前处理的影响 .....	(201)	7-7 电刷镀 .....	(206)
7-5 合金电镀 .....	(201)	7-7-1 电刷镀的原理与特点 .....	(206)
7-5-1 电镀合金的特点 .....	(201)	7-7-2 刷镀电源 .....	(207)
7-5-2 合金电镀原理 .....	(201)	7-7-3 刷镀溶液 .....	(207)
7-5-3 合金共沉积的类型 .....	(202)	7-7-4 刷镀工艺简介 .....	(208)
7-5-4 阴极极化曲线在合金共沉积理论 中的作用 .....	(203)	7-7-5 刷镀技术的应用 .....	(208)
7-5-5 电镀合金的阳极 .....	(204)	思考题 .....	(209)

## 第 8 章 化学镀

8-1 概述 .....	(210)	8-2-4 化学镀镍合金技术的发展前景 .....	(220)
8-1-1 离子还原的电子来源 .....	(210)	8-3 化学镀铜 .....	(221)
8-1-2 化学镀的条件 .....	(210)	8-3-1 化学镀铜原理 .....	(221)
8-1-3 化学镀的特点 .....	(211)	8-3-2 化学镀铜工艺 .....	(223)
8-2 化学镀镍 .....	(211)	思考题 .....	(225)
8-2-1 化学镀镍原理 .....	(212)		
8-2-2 化学镀镍工艺 .....	(214)		
8-2-3 化学镀镍层的组织结构和性能			

## 第 9 章 化学转化膜

9-1 概述 .....	(226)	9-3 铝的电化学氧化理论 .....	(234)
9-1-1 转化膜形成的基本方式 .....	(226)	9-3-1 一般原理 .....	(234)
9-1-2 转化膜的基本用途 .....	(227)	9-3-2 铝上阳极氧化膜的形成 .....	(235)
9-1-3 转化膜技术的发展动向 .....	(227)	9-3-3 氧化膜的微观结构 .....	(236)
9-2 化学成膜的基础理论 .....	(227)	9-4 磷化膜 .....	(237)
9-2-1 磷酸盐膜化学反应机理 .....	(227)	9-4-1 假转化型磷化(成膜溶液的磷化) .....	(237)
9-2-2 铬酸盐膜化学反应机理 .....	(232)	9-4-2 转化型磷化(非成膜型溶液的磷 化) .....	(242)
9-2-3 草酸盐膜化学反应机理 .....	(233)	9-5 铬酸盐膜 .....	(242)
9-2-4 化学氧化机理 .....	(233)	9-5-1 铬酸盐膜成膜工艺 .....	(243)
		9-5-2 铬酸盐膜的性质 .....	(244)
		9-6 铝的阳极氧化工艺及性质 .....	(246)

9-6-1 铝的阳极氧化工艺 .....	(246)	9-8 溶胶-凝胶成膜 .....	(252)
9-6-2 铝的阳极氧化膜的性质 .....	(248)	9-8-1 概述 .....	(252)
9-7 化学氧化与草酸盐钝化 .....	(249)	9-8-2 溶胶-凝胶工艺.....	(252)
9-7-1 化学氧化 .....	(249)	9-8-3 溶胶-凝胶膜的应用.....	(255)
9-7-2 草酸盐钝化 .....	(251)	思考题 .....	(256)

## 第 10 章 金属表面彩色化

10-1 金属表面着色机理 .....	(257)	10-3 铬酸盐及磷酸盐钝化膜的彩色 .....	(264)
10-1-1 电解发色法 .....	(257)	10-3-1 铬酸盐膜的彩色 .....	(264)
10-1-2 涂料浸渍着色法 .....	(259)	10-3-2 磷化膜的彩色 .....	(265)
10-1-3 电解着色法(二步法) ...	(259)	10-4 化学法生成彩色氧化膜 .....	(266)
10-2 铝和铝合金的着色 .....	(261)	10-4-1 化学彩色氧化膜工艺 ...	(266)
10-2-1 电解发色工艺 .....	(262)	10-4-2 不锈钢的化学彩色 .....	(267)
10-2-2 氧化膜染色工艺 .....	(262)	10-4-3 铜的化学彩色氧化膜 ...	(267)
10-2-3 电解着色工艺 .....	(263)	思考题 .....	(267)
10-2-4 采用周期换向电流所得的铝氧化层的特殊着色法 .....	(263)		

## 第 11 章 涂料及涂装

11-1 概述 .....	(269)	11-3-5 涂膜的破坏 .....	(280)
11-1-1 涂料及其进步 .....	(269)	11-4 涂料品种简介 .....	(282)
11-1-2 涂料的性能及特点 .....	(269)	11-4-1 一般涂料 .....	(282)
11-1-3 涂料的基本组成 .....	(270)	11-4-2 水性涂料 .....	(284)
11-1-4 涂料的分类 .....	(271)	11-4-3 粉末涂料 .....	(285)
11-2 高分子涂料成膜机理 .....	(272)	11-4-4 元素有机聚合物涂料 ...	(286)
11-2-1 涂膜形成的物理化学变化 .....	(272)	11-4-5 橡胶涂料 .....	(287)
11-2-2 非交联型成膜 .....	(273)	11-4-6 特殊用途的涂料 .....	(288)
11-2-3 交联型成膜 .....	(275)	11-5 涂装方法简介 .....	(290)
11-3 涂膜防护机理 .....	(277)	11-5-1 一般涂装方法 .....	(290)
11-3-1 涂膜对介质的屏蔽作用 .....	(277)	11-5-2 静电涂装法 .....	(291)
11-3-2 电解质对涂膜的渗透 ...	(278)	11-5-3 电泳涂装法 .....	(292)
11-3-3 防锈颜色的防蚀机理 ...	(279)	11-5-4 粉末静电喷涂法 .....	(293)
11-3-4 涂膜的综合防蚀作用 ...	(280)	11-5-5 其它粉末涂覆法 .....	(294)
		思考题 .....	(294)

## 第 12 章 气相沉积

12-1 概述 .....	(295)	(MOCVD).....	(312)
12-2 物理气相沉积(PVD) .....	(297)	12-3-5 等离子体辅助化学气相沉积	(312)
12-2-1 气相沉积的基本过程 ...	(297)	(PCVD) .....	(312)
12-2-2 蒸发镀膜 .....	(297)	12-3-6 激光化学气相沉积(LCVD)	(313)
12-2-3 溅射镀膜 .....	(300)	.....	(313)
12-2-4 离子镀膜 .....	(305)	12-4 PVD 和 CVD 两种工艺的对比 .....	(313)
12-3 化学气相沉积(CVD) .....	(309)	.....	(313)
12-3-1 CVD 的化学反应和特点.....	(309)	12-5 膜/基体系的选择 .....	(314)
12-3-2 CVD 的方法 .....	(310)	12-5-1 硬质膜的选材 .....	(314)
12-3-3 CVD 的应用 .....	(311)	12-5-2 硬质膜的结构和性能的关系 ...	(316)
12-3-4 金属有机化合物化学气相沉积	(311)	.....	(316)
思考题 .....	(316)		

## 第 13 章 高能束表面改性

13-1 概述 .....	(317)	13-5-2 注入元素的浓度分布 ...	(330)
13-2 激光束与材料表面的交互作用	(318)	13-5-3 离子注入改性的一般机理	(331)
13-2-1 激光器的种类 .....	(318)	13-5-4 离子注入的极限浓度 ...	(332)
13-2-2 激光束与金属的交互作用	(318)	13-6 离子注入技术的应用 .....	(333)
13-2-3 激光加工的种类 .....	(320)	13-6-1 离子注入技术的优缺点 .....	(333)
13-3 激光相变硬化 .....	(321)	13-6-2 用离子注入改变材料的摩擦磨	(333)
13-3-1 激光相变硬化中的几个问题 ...	(321)	13-6-3 离子注入对疲劳性能的影响	(335)
13-3-2 激光相变硬化的特点 ...	(322)	13-6-4 离子注入在腐蚀工程中的应用	(335)
13-3-3 激光相变硬化的效果 ...	(323)	13-6-5 离子注入——研究合金基础理	(336)
13-3-4 激光相变硬化的实际应用	(323)	13-6-6 离子注入发展动向 .....	(336)
13-3-5 激光熔化淬火 .....	(324)	13-7 电子束技术 .....	(337)
13-3-6 激光非晶化 .....	(324)	13-7-1 电子束对材料表面的作用	(337)
13-3-7 激光退火 .....	(325)	13-7-2 电子束加热和冷却 .....	(337)
13-3-8 激光冲击硬化 .....	(325)	13-7-3 电子束表面改性 .....	(338)
13-4 激光表面合金化与激光熔覆 ...	(325)	思考题 .....	(339)
13-4-1 激光表面合金化 .....	(325)		
13-4-2 表面激光熔覆 .....	(328)		
13-5 离子注入基本原理与特点 .....	(329)		
13-5-1 注入离子的产生 .....	(329)		

## 第 14 章 表面分析与测试

14-1 表面分析 .....	( 340 )	14-2-4 耐磨性能试验 .....	( 353 )
14-1-1 表面分析的一般概念 ...	( 340 )	14-2-5 膜层脆性测试法 .....	( 354 )
14-1-2 表面分析方法概述 .....	( 340 )	14-3 表面物理性能测试 .....	( 355 )
14-1-3 探针与材料表面的相互作用 .....	( 342 )	14-3-1 表面粗糙度的测试 .....	( 355 )
14-1-4 表面成分分析技术 .....	( 343 )	14-3-2 膜厚的测试 .....	( 356 )
14-1-5 表面结构分析技术 .....	( 347 )	14-3-3 耐热性能测试 .....	( 358 )
14-2 表面机械性能测试 .....	( 348 )	14-3-4 绝缘性能测试 .....	( 358 )
14-2-1 表面硬度的测试 .....	( 348 )	14-4 表面化学性能测试 .....	( 359 )
14-2-2 结合强度的测试 .....	( 349 )	14-4-1 孔隙度测试 .....	( 359 )
14-2-3 膜层残余应力的测量 ...	( 351 )	14-4-2 耐腐蚀性能测试 .....	( 360 )
		思考题 .....	( 361 )

### 主要参考文献

# 第1章

## 绪论

### 1-1 材料表面工程技术的意义、目的和作用

#### 1-1-1 材料表面工程技术的意义

各种机械设备与仪器仪表,在使用过程中或因受到气、水及某些化学介质的腐蚀,或因相互之间相对运动而产生磨损,或因温度过高而发生氧化,或因接触高温金属熔体或其它熔体而被侵蚀,这些因素都会使机件表面首先发生破坏或失效。据资料报道,各种机电产品的过早失效破坏中约有70%是由腐蚀和磨损造成的,这给国民经济造成的损失无疑是巨大的。

即使那些承受扭转或弯曲载荷因疲劳断裂而失效的零件,其断裂也往往是从受力最大的表面开始而逐渐向内部发展的。所以,材料表面是防止疲劳破坏的第一道防线。

随着现代工业的迅速发展,对机械工业产品提出了更高的要求,要求产品能在高参数(如高温、高压、高速)、高度自动化和恶劣的工况条件下长期稳定运转,这就必然对机件表面的耐磨、耐蚀等性能的要求日益苛刻。

在某些情况下,若选用贵重金属或合金制造整体设备及零件,有时也可满足表面性能要求,但从经济上看往往是行不通的,因为降低材料成本也是机械工业对材料科学工作者提出的任务之一,更何况在许多情况下也无法找到一种能够同时满足整体和表面要求的材料。因此,研究和发​​展机械产品的表面保护和表面强化技术,对于提高零件的使用寿命和可靠性、对于改善机械设备的性能、质量,增强产品的竞争能力,对于推动高新技术和新技术的发展,对于节约材料、节约能源等都具有重要意义。

表面工程技术日益得到重视的主要原因可归纳如下:

#### ① 社会生产、生活的需要

只要稍微留意一下我们的周围,就可发现表面处理的物件到处都是。可以说,几乎没有一件工业品、尤其是生活用品不是经过表面处理的。涂装是最多遇到的例子。但是,随着人们对涂装的防护性和美观性要求的提高,有关涂料、涂装的新技术也在不断得到开发。

#### ② 通过表面处理大幅度提高产品质量

产品质量是与经济效益直接联系在一起。表面处理技术的高低有时对产品质量起重要、甚至关键作用。据说我国的许多产品所以竞争不过国外的原因之一是表面处理效果较差。有时表面‘化妆’对产品内在质量的影响并不大,但对许多产品,例如日用品,处理水平的高低会严重影响其价格。表面处理对机电产品的内在质量影响更为重要。例如,国产拉丝机与国外的主要差距在于拉丝轮的寿命,国产的拉丝轮寿命仅有半年,而日本进口的是五年,而且拉丝速度是国产的两倍以上。差距如此之大,并非因为国外用了什么高新材料,而是在普通的钢制拉丝轮外圈,涂了一层高硬度、低摩擦系数的陶瓷涂层,而我们还做不到这一点。

### ③ 节约贵重材料

对于耐磨、防腐的许多情况下,苛刻环境仅是对表面而言,对于心部要求并不高。例如,对于模具,如果选用高级模具钢可以满足要求,但除了极少的表面部分,大部分材料的高性能并未发挥作用。若用普通钢材,辅以表面硬化处理,则可得同样的效果,材料可大大节约了。因为表面处理毕竟仅仅在深度几微米到几毫米的表面薄层内进行,有时即便采用贵重材料,成本也是不高的。例如,大多数轴颈上都要采用镀厚度仅有 $10\sim 30\mu\text{m}$ 的硬铬层,可使轴颈的摩擦寿命成几倍的提高。大部分镀层工艺实际上都是为了节约贵重金属。

### ④ 实现材料表面复合化,解决单一材料无法解决的问题

在许多情况下,对机件的芯部和表面的性能要求是不一样的,例如,轴类整体承受弯扭,要求高的抗弯强度和一定的韧性,但颈部要求高硬度以抗磨,齿轮表面要求高硬度而芯部要求高的强韧性。而对大多数材料,韧性和硬度是不可兼得的。一般来说,合金具有高的强韧性,但硬度不高,而陶瓷具有高硬度但韧性很差,因此表面工程中把陶瓷加到合金表面上的内容,占了很大的比重。目的就在于既发挥合金的高强韧性、又发挥陶瓷的高硬度。众所周知的例子是切削工具刃部采用气相沉积镀以 $\text{TiN}$ 、 $\text{TiC}$ 薄层,可以成几倍地延长刀具寿命,提高加工精度。

这种表面复合的效果,往往是选用单一的贵重材料所无法达到的。例如,航天火箭发动机的构件采用任何高熔点的合金也抗不住所产生的高温,但涂上一层烧蚀隔热涂料却可以完全达到防护的目的,因为该涂料具有惊人的吸热、散热和隔热能力。

### ⑤ 良好的节能、节材效果

在热工设备上覆以隔热涂层,可以大大减少热损失。

在加热元件表面加涂一层远红外辐射涂层,就会使加热元件能辐射高密度红外线,而不辐射或少辐射可见光,使它成为加热或干燥效率非常高的热源。

为了减轻汽车自重以节约能源,目前世界上对发动机的全铝化十分关心,而铝合金的最大问题是不耐磨,因此,表面耐磨强化技术的开发成了关键。目前这方面已有大量研究,并且已在赛车上实现,普通车上的实用,还有待于工艺成本的降低。

由于大部分机件的损坏都发自表面,因此,以表面技术进行修复也特别受人重视,修复会使废旧机件再生,节材效果是显然的。

### ⑥ 促进了新兴工业的发展

材料表面工程技术对于新兴工业发展的贡献是巨大的,这是因为任何工业的发展,都会对材料提出新的要求,而这些要求往往可通过表面处理来实现。试以航天工业为例。航天工业中首先遇到的问题是高热流、高焰流和超高温,这对材料提出了十分苛刻的要求。一般火箭发动机的尾喷管内壁和燃烧室,不仅要承受 $2\ 000\sim 3\ 300^\circ\text{C}$ 的高温,还要同时经受巨大的热焰流

的冲击。再如,飞船或者洲际导弹的头部锥体和翼前沿,由于其具有几十倍的音速,与大气层摩擦,即所谓气动加热,将产生亿万焦耳的巨大热量,使头部的表面温度高达 $4\,000\sim 5\,000^{\circ}\text{C}$ 以上。对于如此高的温度,绝大多数的金属和合金都不能承受,为解决此问题只能依靠各种形式的隔热涂层、防火涂层和烧蚀涂层。比较典型的隔热防火涂层是热导率低的氧化物,如氧化铝、氧化锆、氧化钽等,这些涂层可以使基体的温度成百上千度地降低,保护基体金属具有足够的强韧性。这类涂层一般都以热喷涂的方法涂到部件表面上,已在航空发动机、火箭和导弹喷管、推力室、发射台以及宇宙飞船等许多受热部位成功地应用。宇宙飞船和洲际导弹的头部仅有隔热涂层还解决不了问题,因此,又研究了烧蚀涂层。烧蚀涂层也具有好的隔热能力,但是更重要的是具有大的热容量和向外界辐射热量的本领。当与大气摩擦时,巨大的热会使表面涂料的第一层升华。使热量不能向里传导,接着是第二层再烧蚀,……经过几分钟,烧蚀涂层消失,航天器也安全降落。烧蚀涂层中发展比较成熟的是有机材料加石英纤维、陶瓷纤维或碳纤维,纤维的作用是补强,抵御高速气流的冲刷。再如,人造卫星在宇宙中的温度控制也是靠表面涂层实现的。当太阳照射时,被照面温度可达 $+200^{\circ}\text{C}$ ,而没有太阳照射的面温度可低到 $-200^{\circ}\text{C}$ 。为了保证卫星中电子仪器的正常工作,当受照射时必须让大部分辐射热反射出去,或将热隔在壳外,而受冷时,必须不让内部热量外传,这种涂层称温控涂层。航天飞机外壳也要防热材料和涂层,而且其涂层要较长期使用,不能像宇宙飞船或洲际导弹所用的防热涂层那样使用一次即报废,为此美国采用了隔热材料加涂层的技术。例如,洛克希德导弹与航天公司研制了一种LI-900全氧化硅绝热毡,很轻,整个体积的95%都是空的,为了使其防水、耐蚀以及散热,表面加涂了一种碳化硅涂层,该涂层可把90%的入射热能反射掉,而剩余的10%几乎都被氧化硅毡所隔绝,这样航天飞机重返大气层时,内部温度不会升高,而且可多次使用。

由以上例子可以看出,如果没有现代的表面处理技术,航天工业取得目前的成功是不可想象的。

目前能源工业愈来愈受到重视,表面工程技术对能源工业的贡献也是不小的。例如,在核发电中,原子核反应器在运行时核燃料必须与受热介质严格隔开,因此必须用高温抗氧化涂层。以U—Zr—H作燃料时,燃料是放在直径约为250mm的耐腐蚀镍基高铝合金做成的包套内,包套的内外表面要渗一层铬,铬的外面还要涂一层耐腐蚀的高温无机涂层,以保证燃料在 $750^{\circ}\text{C}$ 高温下工作100h内氢气等不致外泄。

在太阳能的利用中,必须利用涂层来吸收太阳光谱中所有波段的能量。用电子束蒸镀的金属陶瓷层Co— $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为太阳能吸热器,使对太阳能的吸收率可达95%。

此外,像火力发电中的锅炉“四管”的防高温、防冲蚀强化,风机叶片的强化,水力发电的水轮叶片的防冲蚀和气蚀,都要用到表面工程技术问题。

电子工业也是当今世界发展最快新兴工业,用沉积法得到的表面膜作为电子功能原件已大量用作绝缘膜、电阻器、电容器、电感器、传感器、记忆元件、超导元件,微波声学器件(声波导、耦合器、卷积器、滤波器、延迟线等)、薄膜晶体管、集成电路基片等。

表面新技术的出现之所以受到重视,不仅在于其经济意义,还在于其重要的学术价值。这是因为:①材料物理、化学性能及其变化都从表面开始;②随着器件的微型化,表面/体相的原子比增大,会出现许多新的特性;③材料表面的研究是许多高新技术的理化基础等等。目前,对于材料科学的研究主要集中在对材料表面和材料内部结构与性能的研究。美国工程科学院早几年为美国国会提供的2000年前集中力量加强发展的9项新科学技术中,有关材料方

面的仅有材料表面科学与表面技术的研究。表面科学的研究可为表面新技术的研究提供一定的理论指导,但表面新技术的开发和完善,又会提出许多新的学术研究课题。这些研究有力地促进了材料科学、冶金学、机械学、机械制造工艺学以及物理学、化学等基础学科的发展。

### 1-1-2 材料表面工程技术的目的和作用

表面工程技术的含义是很广泛的,至少包括表面改性和表面加工,因为后者主要是机械切削中的内容,因此,这里所提的表面工程技术主要指表面改质技术,也就是说表面工程技术的主要目的就在于通过表面处理使材料表面按人们希望的性能进行改质。具体说,表面工程技术是在不改变基体材料的成分、不削弱基体材料的强度(或削弱基体强度而不影响其使用)的条件下,通过某些物理手段(包括机械手段)或化学手段赋予材料表面以特殊的性能,从而满足工程上对材料提出的要求的技术。

表 1-1 表面工程有关的表面性能

分 类	项 目
一般机械性能	韧性、强度、塑性、抗疲劳性、硬度、疏松度(孔隙度)、残余应力
可加工性	精密加工性、可修补性、可焊性、冷作硬化性
抗磨性	抗磨料磨损性、抗粘着磨损性、抗腐蚀磨损性、抗冲蚀磨损性、抗微动磨损性、润滑性
保护性	防锈性、耐各种水质腐蚀性、耐候性、耐药品性、抗酸碱盐腐蚀性、防污染性
热特性	热障性、导热性、高温氧化性、高温软化性、高温蠕变性、抗热冲击性
电特性	导电性、绝缘性、电阻特性、半导体特性
电磁性	磁化性、电磁屏蔽性
光特性	反光性、选择吸收性、消光性
装饰性	着色性、染色性、光泽性、可修饰性

表面工程技术的作用就是改善或赋予表面各种性能。表 1-1 列出了用表面工程技术可以改变的主要表面性能。

## 1-2 材料表面工程技术的发展与分类

### 1-2-1 材料表面工程技术的发展概况

材料表面工程技术是一门由多种学科发展而来的技术组合,其发展过程相当复杂,在这里不可能详细叙述,只能提供一个概况。

传统的表面工程技术,诸如表面热处理、表面渗碳及油漆技术,其历史已有几百年,甚至上千年。例如,古时的所谓宝刀,利而不脆,实是表面热处理的结果;1974年秦兵马俑出土的宝剑表面是用铬盐氧化工艺处理的。无机涂层工艺也是表面技术中的一个重要组成部分,远在3000多年前的商代就出现了青釉,这是用石灰石和粘土制成的无机涂层;把这一种工艺进一步改进,到了周朝出现了琉璃,即多种彩色的釉;发展到唐朝成了世界闻名的“唐三彩”。不过应该指出的是这些传统技术只是在近半个世纪中,才得到突飞猛进的发展,目前在整个表面工程技术领域中还占据着十分重要的地位,当然,工艺上较过去已有了质的提高。

就高分子涂装技术来说,50年代以前几乎全部是油性涂料和天然树脂涂料,而50年代之后,合成树脂涂料迅速发展,到目前合成树脂已占了涂料的大部,而且生产出适用各种环境下对材料进行保护的品种。近20年来,为了减少挥发溶剂对环境的污染,并节约溶剂,水系涂料得到迅速的开发,像水系电泳涂料已在汽车行业中广泛采用。粉体涂料在60年代开始问世,在80年代之后,产量大幅度增加。关于涂装工艺也得到了很大发展,由古老的刷涂,空气喷涂,发展为静电喷涂、流化床涂装、电泳涂装及静电粉末涂装。

由于涂料和涂装技术的进步,加之该处理工艺的经济性,至今,涂料工程占整个表面工程的约50%。

传统的表面淬火,已由火焰加热,改为高频加热,近些年应用激光束、电子束的淬火技术,已逐渐在扩大应用。古老的渗碳工艺,也由于计算机的发展,实现了自动控制,使处理的质量得到了改善。近年来把真空电离的原理用于渗碳,称为离子渗碳,使渗碳的速度和质量得到大幅度提高。

电镀技术也是一门古老的表面工程技术。在相当长的一段历史时期内,电镀仅限于镀覆纯金属如镀Zn、Cu、Ni等,目前已能成功地镀覆多种合金,甚至把陶瓷和金刚石粉末同时镀在要求抗磨的表面上。20来年前发明的电刷镀,也称无槽电镀,在修复和局部保护方面,有独特的用处。无公害电镀、功能电镀都是电镀技术的重要进展。

化学镀的历史源自银镜镀,但是现在所说的化学镀与银镜镀的原理有很大区别。最早是作为塑料电镀预处理的工艺——塑料表面金属化工艺而着手开发的,近些年已作为一门独立的镀覆工艺进行开发、研究和应用。它不能取代电镀工艺,而是在无法电镀的情况下,可作为镀覆的一个有效手段。不过,直到目前,成功开发的镀层工艺还不太多。

热喷涂技术作为一种新的表面防护和表面强化工艺在近20多年里得到了迅速的发展。在这个时期,热喷涂技术由早期制备一般的装饰性和防护性涂层发展到制备各种功能性涂层;由产品的维修发展到大批量的产品制造;由单一涂层发展到包括产品失效分析、表面预处理、喷涂材料和设备的选择、涂层系统设计和涂层后加工等在内的热喷涂系统工程。热喷涂技术的发展是从使用条件最苛刻、要求最严格的宇航工业开始,然后迅速向各民用工业部门扩展开来的。目前,热喷涂技术已成为金属表面科学领域中一个十分活跃的独立学科。自1956年开